

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-248304

(43)Date of publication of application : 04.10.1990

---

(51)Int.Cl. C01B 13/14  
C01G 29/00  
C04B 41/87  
H01B 13/00  
H01L 39/24  
// H01B 12/06

---

(21)Application number : 01-068701

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 20.03.1989

(72)Inventor : FUJINO SHUICHI  
TAKESHITA TAKUO  
SUGIHARA TADASHI

---

## (54) PRODUCTION OF SUPERCONDUCTOR THIN FILM

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the thin film having a high orientated property as deposited at the time of forming a Bi-based oxide superconductor on a MgO single crystal substrate by specifying the surface roughness of the substrate and irradiating the polished substrate surface with a microwave.

CONSTITUTION: The surface of an MgO single crystal substrate is mechanochemically polished instead of mechanical polishing to apply an ultra- accurate polishing of an atomic order, hence the damages (dislocation, etc.) on the surface caused by machining after the substrate is sliced are removed, and the surface roughness is controlled to  $\leq 10\text{\AA}$ . The polished surface is irradiated with a microwave. By this method, the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  on the substrate surface formed by an alkaline processing soln. used in polishing is removed, and the substrate surface, on which a superconductor thin film having a high orientated property can be formed, is obtained.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-248304

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 平成2年(1990)10月4日
C 01 B 13/14	Z A A Z	6939-4G	
C 01 G 29/00	Z A A	8216-4G	
C 04 B 41/87	Z A A F	7412-4G	
H 01 B 13/00	H C U Z	7364-5G	
H 01 L 39/24	Z A A C	8728-5F	
// H 01 B 12/06	Z A A		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 超伝導体薄膜の製造方法

⑯ 特 願 平1-68701

⑰ 出 願 平1(1989)3月20日

⑱ 発 明 者 藤 野 修 一 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 武 下 拓 夫 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内  
 ⑱ 発 明 者 杉 原 忠 埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱金属株式会社中央研究所内  
 ⑲ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 桑井 清一 外1名

明 細 書

膜を形成する方法に関する。

1. 発明の名称

超伝導体薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 基板表面部の結晶面の配向性を高めた薄膜用の単結晶基板を準備する工程と、

該基板表面をポリッシングすることにより、その表面粗さを10Å以下にし、その転位密度を所定値以下にする工程と、

基板表面に酸化物超伝導体の薄膜を被着する工程と、を備えた超伝導体薄膜の製造方法にあって、

上記ポリッシング後の基板表面にマイクロ波を照射する工程、を備えたことを特徴とする超伝導体薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は超伝導体薄膜の製造方法、特にMgO単結晶薄膜基板上にビスマス系酸化物超伝導体薄

[従来の技術]

従来のこの種のビスマス系酸化物超伝導体薄膜の製造方法にあっては、ビスマス系酸化物超伝導体の結晶体の原子間距離と単結晶MgO基板のそれとがほぼ同じ程度であるところから、まず該単結晶基板を(100)面でスライスして、この表面を光学的に鏡面研磨していた。この単結晶基板の表面粗さ(凹凸)は100Å(=0.01μm)程度であった。そして、このMgO基板を、約700℃に加熱しスパッタリングにより、ビスマス系の酸化物超伝導体薄膜(BiCaSrCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)を形成していた。700℃での高温スパッタリングとしたのは、as-depositedで超伝導性を示す薄膜を得るためである。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、このような従来の超伝導体薄膜の製造方法にあっては、単結晶基板上に堆積した

薄膜はなかなか単結晶化せず、その一部にc軸の方向のずれた結晶が残って多結晶のような膜が生成されてしまうという問題点があった。

そこで、高温スパッタリング中に単結晶MgO基板表面の(100)面の原子配列に沿ってビスマス系酸化物超伝導体の原子が正確に配列し易くする必要がある。

このためには、①基板の被堆積面(表面)が正確に(100)面によって形成され、②基板の被堆積面の近傍(深さ方向)の転位、空孔の密度が低く、その結果、基板の被堆積面にあって原子配列の乱れが少なく、③基板被堆積面の表面粗さが原子オーダーで凹凸がなければよく、さらに④該基板被堆積面によごれがないことが重要である。

そこで、この点に着眼しての実験の結果、①基板の結晶面方位の誤差、および④表面のよごれは現在の基板製造、表面ポリッシング技術にあっては無視できる程度の範囲に制御されているが、以下の点についてコントロールする必要がある。すなわち、②基板表面の転位密度が一定値(その深さ

いる。

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、基板表面部の結晶面の配向性を高めた薄膜用の単結晶基板を準備する工程と、該基板表面をポリッシングすることにより、その表面粗さを10Å以下にし、その転位密度を所定値以下にする工程と、基板表面に酸化物超伝導体の薄膜を被着する工程と、を備えた超伝導体薄膜の製造方法にあって、上記ポリッシング後の基板表面にマイクロ波を照射する工程、を備えた超伝導体薄膜の製造方法である。

#### 【作用】

本発明に係る超伝導体薄膜の製造方法にあっては、例えばメカノケミカルポリッシングによって単結晶基板の表面を、その表面粗さが10Å以下、転位密度が所定値以下に制御する。例えば加工変質層を表面から除去するものである。そして、このポリッシングの後に、例えば超伝導体薄膜の基板

方向にあって500Åまでの範囲で10 $\mu\text{m}^2$ 以下であり、かつ、③表面粗さが10Å(0.001 $\mu\text{m}$ )以下であれば、完全な単結晶の成膜が可能であることが判明した。

具体的には、基板表面をメカノケミカルポリッシングによって非機械的に原子オーダーの超精密研磨加工を行うものである。これによりMgO基板のスライシング以降の機械加工によって生じた表面の損傷(転位等)を取り除くとともに、その表面粗さを10Å以下とするものである。

しかしながら、このメカノケミカルポリッシングにあっては、軟質パウダ(砥粒)とともにアルカリ性の加工液を使用するので、この加工液によって基板表面にMg(OH)<sub>2</sub>が生成、残留してしまい、超伝導体薄膜の成長時にあってその単結晶化を阻害するという新たな課題が生じていた。

そこで、本発明は、基板表面の研磨後にマイクロ波を照射することにより、配向性の高い超伝導体薄膜を基板上に形成することのできる超伝導体薄膜の製造方法を提供することをその目的として

表面へのデポジションの前に、一定波長範囲のマイクロ波を基板表面に照射する。この結果、上記ポリッシングによって表面に残存した化合物のみが気化、蒸発し、良好な薄膜の成長を達成することができた。なお、このマイクロ波の発射装置はデポジション装置内に設置してもよい。

#### 【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明に係る超伝導体薄膜の製造方法にあっては、単結晶基板上にas-depositedで配向性の高い超伝導体薄膜を形成することができる。

#### 【実施例】

次表の実施例では、700℃におけるスパッタリングを施している。また、このスパッタリングの前に一定波長範囲のマイクロ波を基板表面に照射している。

(続き)

薄膜の種類	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
基板の種類	単結晶 $\text{MgO}$ 基板
ポリシングの種類	メカノケミカル研磨
ポリシング砥粒	$\text{MgO}$ ( $0.5\mu\text{m}$ 粒子)
ポリシング加工液	$\text{KOH}$ or $\text{NaOH}$
基板表面の転位密度	$10^4/\text{cm}^2$
表面粗さ	$< 10\text{\AA}$
マイクロ波の波長	$1.5\text{mm}$
マイクロ波の照射時間	$40\text{sec}$

薄膜の種類	$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$
スパッタリングの種類	高周波スパッタ
スパッタリングの出力	$400\text{W}$
スパッタ雰囲気、圧力	$\text{Ar}:\text{O}_2=1:1, 10\text{mTorr}$
ターゲット	$\text{Bi}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Cu}_2\text{O}_x$
スパッタリング温度	$700^\circ\text{C}$
スパッタリング時間	$5\text{hrs}$
臨界温度	$110\text{K}$
超伝導性を示した時間	特に劣化無し